

WPI Acc No: 1985-180739/198530

Prepn. of polyoxy-tetramethylene glycol fraction - by fractional pptd.  
using methanol and ethanol mixts. with water

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60108424	A	19850613	JP 83215111	A	19831117	198530 B

Priority Applications (No Type Date): JP 83215111 A 19831117

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60108424	A		4		

Abstract (Basic): JP 60108424 A

A method of preparing polyoxytetramethylene glycol having sharp spread of mol. wt., which comprises bringing polyoxytetramethylene glycol (PTMG) into contact with water in an amt. of not more than 1.7 times as much as that of methanol used or not more than 3.0 times as much as that of ethanol used in the presence of methanol and/or ethanol, conducting mol. wt. fractional pptn. from the polymer corresp. to the vol. of water, then by eliminating high polymer portion and/or low polymer portion.

ADVANTAGE - The amt. of pptes. becomes max. at a given vol. of water, and addn. of further water intensifies emulsification thus decreasing the amt. of pptes. to render the fraction by mol. wt. impossible, which makes the fractionation by mol. wt. in an amt. of water less than the given one.

0/1

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-065/30

---

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-108424

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月13日

C 08 G 65/30  
// C 08 G 65/208319-4J  
8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 分子量分布のシャープなポリオキシテトラメチレングリコールを得る方法

⑯ 特 願 昭58-215111

⑰ 出 願 昭58(1983)11月17日

⑱ 発 明 者	青 島 淳	富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者	外 村 正 一 郎	富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑳ 発 明 者	佐 藤 富 雄	富士市蚊島2番地の1	旭化成工業株式会社内
㉑ 出 願 人	旭化成工業株式会社	大阪市北区堂島浜1丁目2番6号	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

分子量分布のシャープなポリオキシテトラメチレングリコールを得る方法

## 2. 特許請求の範囲

ポリオキシテトラメチレングリコールとメタノール使用量の1.7倍重量以下またはエタノール使用量の3.0倍重量以下の水とをメタノール及び/またはエタノールの存在下に接触させ、水量に応じた高分子量体からの分子量分別沈降を行ない、高分子量部分及び/または低分子量部分を除去することにより分子量分布のシャープなポリオキシテトラメチレングリコールを得る方法

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオキシテトラメチレングリコール(以下PTMGと略す)の低分子量部分、または高分子量部分、あるいはそれら両部分を除くことにより分子量分布のシャープなPTMGを得る方法に関するものである。

PTMGはスパンデックスやポリウレタンの主原料

原料である有用なポリマーである。スパンデックスの原料としては数平均分子量が800~3000程度のものが用いられるが、工業的に人手可能なPTMGは一般に広い分子量分布を持つており、オリゴマーから数万にも達する高分子量体までが含まれている。一方、スパンデックス物性の上からは、この様な低分子量体及び高分子量体を含まない、分子量分布のシャープなPTMGを用いることが好ましいと云われている。

分子量分布のシャープなPTMGを得る方法としては、特開昭50-75697号公報には、PTMGを酸型陽イオン交換樹脂の存在下、約120~150℃の温度で、低分子量部分を解重合することにより分子量分布のシャープなPTMGを得る方法が示されている。しかしこの方法は、イオン交換樹脂の使用限度近い高温での反応を必要とし、しかも分子量分布のシャープなものを得るには原料PTMGの15%~40%を解重合してテトラヒドロフランとする必要があり、コスト的な問題がある。さらにこの方法では高分子量体を除くことは不可能

である。

一般に低分子量体と高分子量体とを共に除くことの可能な方法としては、ポリマーの良溶媒と貧溶媒を組合わせた分別沈殿法が知られている。

しかし、PTMGの良溶媒と貧溶媒である水とを組合せた系ではエマルジョン化する問題があり今までに分別沈殿の可能な系は見出されていない。このエマルジョン化の問題を解決する方法として、米国特許第3478109号明細書には、PTMGをベンゼン、トルエン等の溶媒に溶かした後に、メタノール-水の混合溶媒を作用させてPTMGの低分子量体を抽出して除く方法が示されているが、この方法では、低分子量体しか除去しえないという欠点を有する。

本発明者はPTMGに対する種々の良溶媒と水、ヘキサン、アセトニトリル等の貧溶媒とを用いた分別沈殿法について詳しく再検討した。

その結果、一般に分別沈殿法では、多量の貧溶媒を用いるほど沈殿量は多くなるが、PTMGに対してメタノール-水又はエタノール-水を用いた

場合には驚くべきことに第1図にメタノール-水の例で示した様に、一定の水量の所で沈殿量は最大になりそれを越える水を加えるとエマルジョン化が激しくなり沈殿量は減少し、分子量による分別は行なえなくなり、それ以下の水量においてのみ分子量による分別が可能であることを見出し、この知見を基にして本発明を成すに至った。

すなわち、本発明は、PTMGとメタノール使用量の1.7倍重量以下またはエタノール使用量の3.0倍重量以下<sup>g</sup>水とをメタノール及び/またはエタノールの存在下に接触させ、水量に応じた高分子量体からの分子量分別沈殿を行ない、高分子量部分及び/または低分子量部分を除去することにより分子量分布のシャープなPTMGを得る方法である。

本発明法は具体的にたとえば以下の(a)-(b)の方法により実施する。

(a) PTMGをメタノール、又はエタノールに溶かし、次いで水を白濁が生ずる量以上加えることにより、あるいは上記水濃度に調節したメタノール-水又はエタノール-水混合溶媒とPTMGを混

合することにより、高分子量体のPTMGを固体あるいは液体で沈降させて二相に相分離して除去し、上相を脱溶媒することで高分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

(b) PTMGをメタノール又はエタノールに溶かし、次いで水をメタノール使用量の1.7倍重量以下又はエタノール使用量の3.0倍重量以下の範囲で加えることにより、あるいは上記重量比に調節したメタノール-水又はエタノール-水混合溶媒とPTMGを混合することにより、低分子量体のPTMGを除いた部分を固体あるいは液体で沈降させて分離回収し、次いで脱溶媒することで、低分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

上記(a)の方法で二相に相分離させて下相を除いた後、上相溶液に水をメタノール量の1.7倍重量以下又はエタノール量の3.0倍重量以下の範囲内で、更に加えることにより、あるいはメタノール又はエタノールを蒸留等で除き、水のアルコールに対する重量比を上記範囲まで高めることにより、低分子量PTMGのみを溶解させて残し、他の部分を

固体あるいは液体で沈降させて分離回収し、脱溶媒することで低分子量部分及び高分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

本発明で使用するPTMGには特に制約はないが、数平均分子量は分子量分布にもよるが、800~6000程度が好ましい。

PTMG使用量に対する溶媒使用量の重量比は0.5~2.0が好ましい。0.5未満では分子量による分別がうまく行なわれず、分子量分布はあまりシャープにはならない。2.0を超える溶媒を用いても効果に差はなく新たな利点は生じない。

PTMGのアルコール溶液に添加して白濁を生ずる水量はPTMGの分子量、PTMG濃度、温度等によつて変化するが、数平均分子量1750、濃度20重量%、温度25℃での値は、メタノールを用いた場合はメタノール量の約0.35倍重量、エタノールを用いた場合はエタノール量の約0.75倍重量である。

原料PTMGから高分子量体を除く場合には、白濁量を若干上まわる量の水を加えて、沈降した部

分を除くが、水量を多くしすぎると、有用な分子量部分まで沈降して好ましくない。透過水量は条件により多少変動するが、白濁を生ずる量から、その1.4倍量の範囲である。

低分子量を除く場合には、高分子量を除く場合に比べて水を多量に加え、沈降した部分を回収するが、メタノールを用いた場合にはその1.7倍重量を超える量の水を加えることにより、エタノールを用いた場合には3.0倍重量を超える量の水を加えることにより、エマルジョン化して低分子量を選択的に分離するのが困難となる。逆に水量が少ないと、有用な分子量部分も沈降せずPTMGの回収率が低下して好ましくない。エマルジョンをおこさず短時間に相分離を行ない、しかも収率よく必要な部分を回収するためには、メタノール量の1.7倍重量以下またはエタノール量の3.0倍重量以下の水量で行なう必要がある。

温度は使用溶媒の沸点以下で行なうのが好ましいが、低分子量を選択性良く分離するためには30℃以下で行なうのが良い。約15℃以下では、

- 7 -

PTMGは固体として沈降するが、PTMGを多く回収したい場合には低温の方が好ましい。

水添加後、完全に相分離するまでには数時間～数十時間が必要であるが、遠心分離を行なうことで時間を短縮することが可能であり、得られる結果にも有意な差はない。実施形式は、攪拌装置、相分離槽、蒸留装置あるいは、攪拌装置、遠心分離機、蒸留装置等を用いたバッチ式、連続式のいずれも実施可能である。

本発明では分子量分布の尺度として(1)式で示される多分散度(d)を用いる。

$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n \dots (1)$$

ここで、 $\overline{M}_n$ は数平均分子量、 $\overline{M}_w$ は重量平均分子量であり、これらはゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

#### 実施例 1

PTMG 1.0 kg ( $\overline{M}_n = 1750$   $d = 1.9$ ) をメタノール 4.0 kg に溶かす。次に  $H_2O$  を 1.52 kg 添加して十分に攪拌した後、23℃で3時間静置して相分離さ

- 8 -

せる。下相の高分子量部分を相分離して除く。上相に  $H_2O$  を 2.48 kg 加えて十分に攪拌した後、25℃で20時間静置して相分離させ、下相のPTMG相を回収する。上相には低分子量部分が溶解している。分離した各相を脱溶媒した結果を表-1に示す。

表-1

	重量 (kg)	数平均分子量 $\overline{M}_n$	d
原料PTMG	1.0	1750	1.9
高分子量部分	0.13	3200	1.3
低分子量部分	0.15	500	1.8
残留PTMG	0.72	2000	1.3

#### 実施例 2

PTMG 1.3 kg ( $\overline{M}_n = 1500$   $d = 1.9$ ) をメタノール 3.1 kg に溶かす。次に  $H_2O$  を 3.4 kg 加えて十分に攪拌したのち、10℃で30時間静置して相分離させる。低分子量部分の溶解した上相と、下相を分離して、それぞれ脱溶媒する。その結果を表-2に示す。

- 9 -

#### 比較例 1

PTMG 1.3 kg ( $\overline{M}_n = 1500$   $d = 1.9$ ) をメタノール 3.1 kg に溶かす。次に  $H_2O$  を 7.8 kg ( $H_2O$ /メタノール  $\approx 2.52$ ) 加えて十分に攪拌したのち、10℃で30時間静置して相分離させる。上相は白濁している状態であるが、上相と下相を分離して、それぞれ脱溶媒する。結果を表-3に示す。上相に比較的高分子量が残っており、下相からのPTMG回収率も原料の約48%と低い。

表-3

	重量 (kg)	数平均分子量	d
原料PTMG	1.3	1500	1.9
上相PTMG	0.67	1300	2.0
下相PTMG	0.63	1900	1.4

- 10 -

## 実施例 3

PTMG ( $\bar{M}_n=1750$ ,  $d=1.9$ ) 40gをエタノール160gに溶かす。 $H_2O$ を120g加えて充分に攪拌する。この液を10℃で20分間遠心分離(5000 Rpm)を行ない、相分離させ、高分子量体を含む下相を除く。上相に、 $H_2O$ を420g加えて攪拌した後、同じく10℃で20分間遠心分離(5000 Rpm)を行ない相分離させる。各相をそれぞれ脱溶媒してPTMGを回収した。その結果を表-4に示す。

表-4

	重量(g)	数平均分子量	d
原料PTMG	40	1750	1.9
高分子量部分	7.2	2800	1.6
低分子量部分	7.3	560	2.0
精製PTMG	25.5	1800	1.4

## 実施例 4

PTMG ( $\bar{M}_n=1500$ ,  $d=1.9$ ) 100gをメタノール500gに溶かす。 $H_2O$ を19.5g加えて充分に

攪拌したのち、10℃で3時間静置して相分離させる。各相を脱溶媒してPTMGを回収する。下相より高分子量体PTMGが、上相から精製PTMGが得られる。その結果を表-5に示す。

表-5

	重量(g)	数平均分子量	d
原料PTMG	100	1500	1.9
高分子量部分	18	3050	1.3
精製PTMG	82	1350	1.6

## 4 図面の簡単な説明

第1図は数平均分子量1500のPTMGを20wt%の濃度で溶かした時の25℃、24時間静置後のPTMGの沈殿率(沈殿したPTMG/仕込PTMG×100)と水濃度との関係を示す図表である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

第1図

